

SERIE E
N° D'ORDRE : 134

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie AVÉDIKIAN
Licenciée ès-Sciences

ACÉTOLYSE DES ÉTHERS. ÉTUDE DU MILIEU

Soutenue le 28 Septembre 1970 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD

Président

M^{lle} M.-L. DONDON
M. A. CASADEVALL
M. F. COUSSEMANT

} *Membres du Jury*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548607_0006

SÉRIE E
N° D'ORDRE : 134

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie AVÉDIKIAN

Licenciée ès-Sciences

ACÉTOLYSE DES ÉTHERS. ÉTUDE DU MILIEU

Soutenue le 28 Septembre 1970 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD

Président

M^{lle} M.-L. DONDON

M. A. CASADEVALL

M. F. COUSSEMANT

} *Membres du Jury*

Ce travail a été entrepris et réalisé en majeure partie au laboratoire de Chimie Organique 3 de la Faculté des Sciences de CLERMONT FERRAND, sous la direction de Monsieur A. KERGMARD. Pour ses conseils pertinents et pour la confiance qu'il m'a témoignée, je le prie d'agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Les spectres Raman ont été réalisés et étudiés au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER. Je remercie Monsieur A. CASADEVALL de m'avoir ouvert généreusement les portes de son laboratoire. Je lui dois une reconnaissance particulière pour avoir accepté de lire, critiquer ce travail et participer au jury.

Je remercie Mademoiselle M^{lle} DONDON et Monsieur F. COUSSEMANT pour avoir examiné mon travail et accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance

à Monsieur D. BESSERRE qui réalisa avec moi les premières solutions d'acide perchlorique anhydre dans l'anhydride acétique. Son amical soutien est l'une des origines de ce travail.

à Monsieur A. COMMEYRAS pour m'avoir chaleureusement accueillie à MONTPELLIER et m'avoir fait bénéficier de son expérience en spectrographie Raman.

à Monsieur J.P. MOREL avec lequel j'ai eu de multiples et fructueuses discussions.

à mes camarades, chercheurs et techniciennes du laboratoire de Chimie Organique 3 dont j'ai pu apprécier l'amitié et l'esprit coopératif.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
RESUME DES TRAVAUX PERSONNELS	6
<u>PUBLICATIONS</u>	
- Coupures d'éthers en milieu acétique: éthers méthyliques du benzhydrol, de l'alcool benzylique et d'alcools benzyliques substitués	15
- Contribution à l'étude de la structure des solutions d'acide perchlorique anhydre dans l'anhydride acétique	24
- Acétolyse des éthers VI Equilibre de formation du perchlorate d'acétyle	30
- Constantes de basicité de quelques éthers en milieu acétique	35
- Acétolyse des éthers VII Nouvelle méthode de détermination de la constante de basicité de quelques éthers	41

- Acétolyse des éthers VIII	
Correction des constantes de vitesse	
de réactions catalysées par un	
perchlorate d'acétyle	55

<u>CONCLUSION</u>	62
-------------------------	----

INTRODUCTION

Chaque fois que l'on introduit dans une molécule organique un groupement R-CO en créant une liaison oxygène-carbone, azote-carbone ou carbone-carbone, on réalise une acylation.

Les acides et anhydrides carboxyliques sont avec les halogénures d'acides les agents d'acylation les plus employés.

Deux mises au point, l'une de P.F. PRAILL (1), l'autre de D.P.N. SATCHELL (2), ainsi que le volume III de la collection éditée par OLAH concernant les réactions de FRIEDEL et CRAFTS (3), rassemblent les renseignements essentiels obtenus dans ce vaste domaine. De nombreuses publications parmi lesquelles nous citerons celles de R. CORRIU et coll. concernant la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques (4) et celles de CASADEVALL et COMMEYRAS (5) concernant plus précisément la C-acylation de composés aromatiques, ont apporté un éclairage nouveau sur le mécanisme de ces réactions.

On peut noter que, mis à part certains cas de O- ou N- acylation (par exemple l'estérification d'un alcool ou la formation d'un amide) la réaction nécessite l'adjonction d'un catalyseur acide fort. Les acides de LEWIS comme ceux de BRØNSTED sont largement utilisés suivant la réaction que l'on veut réaliser.

Depuis longtemps déjà (2) on sait que les éthers (particulièrement les éthers aliphatiques) réagissent en présence d'halogénures d'acyle et

d'un acide de LEWIS, pour donner un ester. Les bromures et iodures d'acyle sont connus comme agent d'acylation sans qu'il soit nécessaire de leur ajouter un catalyseur.

Il semble toutefois difficile de prouver que la réaction :



est effectivement bimoléculaire.

Il est en effet probable que l'on a, dans le milieu, une décomposition partielle de l'halogénure avec formation de HBr et qu'en réalité la réaction se fait en deux étapes



L'acétolyse des éthers phényle benzyliques a été étudiée par BURTON et PRAILL (6) dans l'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique à 72 %.

Ces auteurs ont également étudié cette réaction en utilisant comme milieu de coupure un mélange équimoléculaire de bromure d'acétyle et de perchlorate d'argent dans le nitrométhane et dans le benzène. La réaction fournit en plus de l'acétate de phényle, des produits cétoniques dont l'apparition est expliquée par une attaque de l'acétate de phényle PhOAc par l'ion acétylium Ac^+ . L'ion benzylique stable PhCH_2^+ peut attaquer l'acétate de phényle (le nouvel acétate qui en résulte pouvant à son tour réagir avec le carbocation). Ce dernier peut se polymériser dans le milieu pour donner des substances du type $(\text{PhCH})_n$. Il attaque le solvant lorsque la réaction a lieu dans le benzène et donne du diphénylméthane.

L'étude de l'acétolyse des éthers nous a semblé être plus aisée à traiter d'un point de vue cinétique en réalisant la réaction dans l'acide acétique comme solvant.

Au cours du travail effectué au laboratoire sur l'acétolyse des éthers, plusieurs faits ont été éclaircis. Les premiers résultats obtenus au laboratoire sont présentés dans la 1ère publication (7) ci-jointe.

Tout d'abord, plusieurs catalyseurs ont été utilisés (7), et en même temps, on a étudié 3 types de réaction d'acétolyse.

Le catalyseur le plus puissant est obtenu en ajoutant de l'anhydride acétique et de l'acide perchlorique. On doit obtenir ainsi du perchlorate d'acétyle ; c'est le point essentiel que nous avons cherché à élucider. Dès le début, nous avons admis comme intermédiaire dans la coupure de l'éther, un oxonium $R - \overset{+}{\underset{\text{Ac}}{\text{O}}} - R'$, ClO_4^- .

L'acide perchlorique employé seul comme catalyseur est moins puissant que le perchlorate d'acétyle, il agit donc avec des éthers ROR' plus réactifs. Nous avons admis la formation d'un oxonium du type $R - \overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}} - R'$, ClO_4^- .

Enfin certains éthers subissent un troisième type d'acétolyse sans aucun catalyseur. Il s'agit d'éthers très réactifs comme celui du xanthidrol (8).

Dans notre première publication (7), nous avons admis une coupure lente des ions oxonium formant des ions carbonium. Dans le cas des éthers benzyliques, la corrélation de HAMMETT pour les constantes de vitesse d'acétolyse, donnait une constante de réaction ρ de l'ordre de -4, et venait à l'appui de cette hypothèse. Par la suite (8), pour le même éther on a trouvé une constante $\rho = -6,4$ dans l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique.

Par ailleurs, pour toute une série d'éthers méthyliques ROME (1,9), les vitesses d'acétolyse sont dans l'ordre normal attendu, plus

grandes si ROH est un alcool tertiaire et plus faibles si c'est un alcool secondaire. Si ROH est un alcool primaire normal, la coupure est extrêmement lente.

Il a pu être montré également que le perchlorate d'acétyl était un réactif possédant un encombrement stérique important, sensible pour les éthers d'alcools tertiaires ou benzoydriques (10).

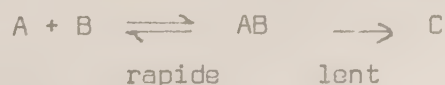
Des résultats plus particuliers viennent à l'appui d'une coupure lente des oxonium avec formation de carbonium.

Les éthers éthyliques des carvéols *cis* et *trans* (11) donnent le même produit de réaction.

Les résultats obtenus par l'étude de l'acétolyse des éthers méthyliques des t-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans* (12) indiquent que la réaction catalysée par le perchlorate d'acétyl ressemble beaucoup plus à la désamination nitreuse qu'à l'acétolyse des tosylates. De plus, la même réaction (13) d'acétolyse de l'éther méthylique d'un butanol-2 actif fournit un ester complètement racémisé.

Tous les résultats brièvement résumés permettent ainsi de connaître, en général, le sens de la coupure des éthers R - O - R'.

La concentration de la solution en ions oxonium $ROR'Ac^+ClO_4^-$ et, $ROR'H^+, ClO_4^-$ doit être connue pour établir les équations cinétiques donnant la constante de vitesse vraie de l'acétolyse des éthers. La détermination de la constante de formation des ions oxonium se ramène à une détermination de la constante de basicité d'un éther dans l'acide acétique vis-à-vis du perchlorate d'acétyl et de l'acide perchlorique lorsque l'éther n'est pas réactif dans le milieu. Dans le cas où l'oxonium se coupe dans le milieu, on se trouve en présence d'une réaction du type :



l'étude du composé intermédiaire est rendue difficile par l'apparition immédiate du produit de la réaction C.

Dans certains cas on peut aborder le problème comme CASADEVALL et coll. en utilisant une méthode de double écoulement. C'est ainsi que BOUCHOULE (14) a donné le pK_a d'une série d'ion cétiminium en milieu hydroalcoolique. La cinétique de l'ouverture d'un époxyde catalysée par un acide pose un problème de même nature.

Dans l'acide acétique, l'étude potentiométrique directe est plus délicate. Nous avons proposé une solution à ce problème en utilisant pour déterminer la constante de formation du composé instable, une série d'expériences cinétiques réalisées à partir de concentrations en éther différentes. Nous serons amenés plus loin à parler de la signification de la constante K ainsi déterminée mais le principe de la méthode ne sera pas mis en question.

RESUME DE NOS TRAVAUX PERSONNELS

Un certain nombre de réactions d'acétolyse d'éthers se font, nous l'avons vu, en présence de perchlorate d'acétyle dans l'acide acétique.

Il nous a semblé nécessaire d'étudier le milieu réactionnel afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses qui ont servi de base de travail jusqu'alors (7).

Cette étude nous conduira à montrer l'existence du perchlorate d'acétyle dans des mélanges d'anhydride acétique et d'acide perchlorique anhydre et à calculer la constante de formation de l'anhydride mixte, dans l'acide acétique contenant de l'anhydride acétique (env. 5 % en volume) et de l'acide perchlorique en quantité catalytique. Une seconde partie sera consacrée à la détermination de la basicité d'éthers en milieu acétique. Enfin une dernière partie montrera l'incidence de nos résultats sur le calcul des constantes de vitesse d'acétolyse.

I - ETUDE DU REACTIF ACETYLANT

1 - Existence et structure (15)

CASADEVALL et ses collaborateurs ont mis en évidence la formation d'anhydrides mixtes dans des mélanges d'acides protoniques forts et d'anhydride acétique. Lorsque l'acide protonique est l'acide perchlorique BURTON et PRAIL (19) puis SATCHELL (20) ont proposé d'attribuer les propriétés acétylantes des solutions obtenues à la formation du perchlorate d'acétyle.

Si le perchlorate d'acétyle se forme dans Ac_2O suivant l'équilibre

$$(1) \quad (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOClO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$$

on doit le voir apparaître dans le spectre RAMAN du mélange d'anhydride acétique et d'acide perchlorique anhydre. Nous avons constaté que le spectre

de la solution comporte des raies de vibrations caractéristiques d'une molécule plus lourde que les molécules "précurseurs" et compatibles avec celles de l'anhydride mixte. On ne voit pas dans le spectre les raies correspondant à la molécule HClO_4 ni à l'ion ClO_4^- . Cela montre que d'une part l'équilibre (1) doit être fortement déplacé vers la droite dans l'anhydride acétique et que d'autre part, l'anhydride mixte est essentiellement covalent.

L'apparition d'acide acétique dans la solution a été mise en évidence par spectrographie Infra-rouge. L'étude I.R. de ces mélanges dans CCl_4 a de plus confirmé les résultats obtenus par spectrographie RAMAN

2 - Constante de formation du perchlorate d'acétylène dans l'acide acétique (16)

L'étude de la réaction de racémisation de l'acétate d'isobornyle actif dans l'acide acétique, catalysée par l'acide perchlorique, a été faite en l'absence d'anhydride acétique et en présence de quantités croissantes de ce réactif (jusqu'à 7 % en volume environ).

La courbe donnant les variations de la constante de vitesse de la réaction k' en fonction de la concentration en anhydride acétique a une pente très forte pour des concentrations en anhydride acétique comprises entre 0 et 0,1 l.mole⁻¹. Elle tend ensuite vers une asymptote horizontale.

Pour expliquer ce phénomène, nous admettons que la racémisation de l'acétate actif est catalysée à la fois par l'acide perchlorique (constantes de vitesse moléculaire k'_1) et par le perchlorate d'acétylène (constante de vitesse moléculaire k'_2) ces deux espèces existant dans l'équilibre (1) (on appellera K_1 la constante de l'équilibre (1) dans l'acide acétique)

$$K_1 = \frac{(\text{AcOCClO}_3)}{(\text{HClO}_4)(\text{Ac}_2\text{O})}$$

La constante de vitesse s'écrit alors

$$k = k'_1 (\text{HClO}_4) + k'_2 (\text{AcOCClO}_3)$$

soit encore

$$k = k'_1 (\text{HClO}_4) + k'_2 K_1 (\text{Ac}_2\text{O}) (\text{HClO}_4)$$

On peut ainsi calculer K_1 .

On obtient

$$K_1 = 24 \text{ l.mole}^{-1}$$

La valeur obtenue pour K_1 nous permet d'affirmer que dans l'acide acétique l'équilibre (1) est très déplacé vers la droite. A titre d'exemple, dans une solution contenant $0,01 \text{ mole.l}^{-1}$ d'acide perchlorique et $0,5 \text{ mole.l}^{-1}$ d'anhydride acétique, 94 % de l'acide perchlorique est transformé en perchlorate d'acétyle.

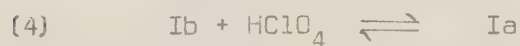
II - BASICITE D'ETHERS EN MILIEU ACETIQUE (17, 18)

Nous avons employé deux méthodes pour déterminer la constante de basicité K d'un éther (ou plus généralement d'une base B) dans l'acide acétique vis à vis de l'acide perchlorique (équilibre 3)



D'une part, nous avons utilisé une méthode colorimétrique mise au point par HIGUCHI. On utilise un indicateur coloré (SOUDAN III), entièrement sous forme basique (Ib) dans l'acide acétique.

Lorsque l'on ajoute de l'acide perchlorique, on a l'équilibre (4) de constante K_1



L'indicateur passe sous sa forme acide Ia. En présence d'une base B plus faible que la base colorée, on a l'équilibre d'échange (5) de constante K_e :



L'expérience permet de déterminer K_e et K_1 et on peut ainsi calculer

$$K = \frac{K_1}{K_e}$$

D'autre part nous avons utilisé la réaction de racémisation de l'acétate d'isobornyle déjà citée. Lorsqu'à la solution d'acétate actif dans l'acide acétique contenant de l'acide perchlorique à la concentration c , on ajoute également une base B, la vitesse de racémisation k décroît. Nous avons fait l'hypothèse suivant laquelle l'acide perchlorique fixé sur B n'était plus disponible pour catalyser la réaction de racémisation.

Il est nécessaire de faire deux expériences :

- l'une en l'absence de base permet de déterminer la constante de vitesse k et par conséquent $k' = \frac{k}{c}$;
- l'autre en présence d'une base présente à une concentration a dans le même solvant conduira à une valeur de k plus faible. A partir de l'expression donnant la constante K , on déduit qu'à l'équilibre :

$$(\text{HClO}_4) = \frac{c}{1 + Ka}$$

Ainsi en présence de la base

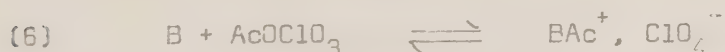
$$k = \frac{k' \cdot c}{1 + Ka}$$

On peut ainsi calculer la valeur de K .

Les résultats obtenus par les deux méthodes concordent de façon satisfaisante. La seconde méthode par sa simplicité expérimentale nous paraît plus agréable pour l'utilisateur.

Nous avons également utilisé la seconde de ces méthodes pour évaluer la basicité d'une substance vis-à-vis du perchlorate d'acétyle dans l'acide acétique lorsqu'elle n'est pas attaquée par ce réactif.

Nous avons utilisé le fait que, comme l'acide perchlorique, le perchlorete d'acétyle catalyse la réaction de racémisation de l'acétate d'isobornyle. Cela nous a conduit à déterminer quelques valeurs de la constante K' de l'équilibre (6).



Pour des éthers qui ne sont pas stables dans le milieu acétylant le calcul des constantes de vitesses d'acétolyse permet de calculer K'

Calcul des constantes de l'acétolyse des éthers en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique. (9)

Les équilibres 1, 2 et 3 dont les constantes respectives sont K_1 , K et K' interviennent dans le milieu où l'on suit la réaction d'acétolyse d'un éther E.

Si comme l'éther méthylbenzylique, E ne s'acétolyse pas sans anhydride acétique, la loi de vitesse est du type

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x) (\text{HClO}_4)$$

où $(a - x)$ et $(b - x)$ sont les concentrations en éther et anhydride acétique en fonction du temps et (HClO_4) la concentration en acide perchlorique libre

Si c est la concentration en acide perchlorique introduit au début de la réaction, on a

$$c = (\text{HClO}_4) + (\text{ROR}'\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) + (\text{ROR}'\text{Ac}^+ \text{ClO}_4^-) + (\text{Ac}^+ \text{ClO}_4^-) + (\text{R}^+ \text{ClO}_4^-)$$

ce qui donne

$$(\text{HClO}_4) = \frac{c}{1 + K (a - x) + K_1 (b - x) + K_1 K' (a - x) (b - x)}$$

Dans le premier travail publié (7) nous avions fait l'hypothèse que K_1 , constante de formation du perchlorate d'acétyle était petite. En conséquence on pouvait négliger $(\text{Ac}^+, \text{ClO}_4^-)$ et $(\text{ROR}'\text{Ac}^+, \text{ClO}_4^-)$ dans l'expression de c; ceci revenait à négliger dans l'expression de (HClO_4) les termes $K_1 (b - x)$ et $K_1 K' (a - x) (b - x)$.

L'importance de la valeur de K_1 montre que ces termes sont au contraire importants. Nous avons recalculé les constantes de vitesses publiées (7). Nous avons constaté alors que les valeurs de ces constantes de vitesse sont en moyenne multipliées par 10. La méthode des faisceaux permet de déterminer en même temps k_2 et K'.

Les valeurs que nous avons attribuées à K (7) sont en fait très peu différentes des valeurs de K' ce qui s'explique aisément lorsque l'on considère l'importance de la constante de l'équilibre de formation du perchlorate d'acétyle.

Les conclusions que nous avons tirées sur la réactivité comparée des éthers restent correctes, les valeurs relatives des constantes de vitesse étant peu perturbées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - P.F.G. PRAILL, Acylation reactions. Their Applications and mechanisms
Pergamon Press 1963.
- (2) - D.P.N. SATCHELL, Quart. Rev. 1963, vol. XVIII n° 2, p. 160-203
- (3) - G.A. OLAH, Freidel Crafts and Related Reactions, vol.III, Intersciences
Publishers John Wiley and Sons inc.
- (4) - F. CARRE et R. CORRIU, Bull. Soc. chim., 1967, p. 2892
F. CARRE, R. CORRIU et G. DABOSI, Bull. Soc. chim., 1967, 2905
- (5) - A. CASADEVALL et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. chim., 1970, p. 1850
et Bull. Soc. chim, 1970, p. 1856
- (6) - H. BURTON et P.F.G. PRAILL, J. Chem. Soc., 1951, p. 522
- (7) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI N'KETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD,
J.M. RONDIER, H. TAUTOU, Bull. Soc. chim., 1966, p. 95
- (8) - S. COFFI N'KETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, Bull. Soc. chim., 1967
p. 2788
- (9) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI N'KETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. chim.,
(à paraître)
- (10) - S. COFFI N'KETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, C.R. Acad. Sc., 1968,
p. 1495
- (11) - A. KERGOMARD, J.C. TARDIVAT, H. TAUTOU et J.P. VUILLERME, Tetrahedron
1970, p. 2889
- (12) - S. COFFI N'KETSIA, Communication personnelle
- (13) - J.M. CHAPUT, Thèse D.I. 26, (1964) Clermont-Fd
- (14) - A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. chim., 1970, p. 1256

- (15) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGMARD, Tetrahedron Letters, 1970, pp. 2315-2318
- (16) - A.M. AVEDIKIAN, A. KERGMARD et J.M. RONDIER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1430
- (17) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGMARD, Bull. Soc. chim., (à paraître)
- (18) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI N'KETSIA et A. KERGMARD, Bull. Soc. chim., (à paraître)
- (19) - voir p. exemple : BURTON et PRAIL, J. Chem. Soc., 1955, p. 4
- (20) - D.P.N. SATCHELL, J. Chem. Soc., 1960, p. 1752

C O N C L U S I O N

Le travail que nous avons présenté montre l'intérêt d'étudier le milieu dans lequel a lieu une réaction chimique à laquelle on s'intéresse d'un point de vue cinétique.

En toute logique, il eut été sans doute préférable de faire cette étude du milieu avant de calculer les constantes de vitesse (inexactes) pour l'acétolyse des éthers. Nous pouvons cependant faire remarquer que c'est l'étude d'une réaction d'acétolyse, celle de l'éther méthylique de l'isobornéol, qui nous a permis de calculer la constante de l'équilibre de formation du perchlorate d'acétyle.

Nous envisageons de poursuivre cette étude du milieu en remplaçant l'acide perchlorique par l'acide fluoborique. On peut penser, en effet, que ce dernier acide donnerait un anhydride mixte ionique et non covalent comme le perchlorate d'acétyle. La comparaison des deux anhydrides mixtes pourrait être intéressante.

Série : E

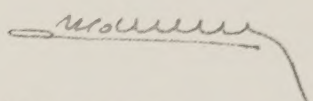
N° : 134

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 août 1967)

Clermont-Fd, le 3 Septembre 1970.



Le Doyen,


R. KOHLMÜLLER.

